

優先権主張

出願国 ドイツ連邦共和国

出願日 1974年1月16日
(P 24019043)



特許願

(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)
昭和50年1月14日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称 ブレーキ液体用ポリエーテル混合物および
その連続的製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 4

3. 発明者

住所(居所) ドイツ連邦共和国, ブルクキルヒエン/アルツ,
カントストラーセ, 43アーヴィング
氏名 ハンス・ヘーロルト (ほか1名)

4. 特許出願人

住所(居所) ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン
(新地無し)

名称(氏名) ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト

国籍 ドイツ連邦共和国
代表者 ハンス・ハインツ・ロイテル

5. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地 (虎の門山手ビル)
電話 03(502)1476(代表)

氏名 弁理士(4013) 江崎光 (ほか1名)

50 000001



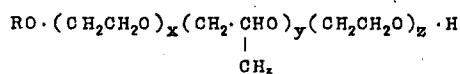
方式 ()
審査 ()

明細書

1. 発明の名称 ブレーキ液体用ポリエーテル混合物およびその連続的製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 主として、一般式



(上式中、Rは1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、xは1ないし3の整数であり、yは1であり、そしてzは1ないし3の整数である)

の化合物よりなる、ブレーキ液体用ポリエーテル混合物。

(2) モノ-、ジ-またはトリエチレングリコール-モノアルキルエーテル(そのアルキル基は1ないし4個の炭素原子を有する)またはこれらの化合物の混合物、好ましくはジエチレングリコール-モノアルキルエーテルよりなる混合物と、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとを、高圧および高温において、アルカリ性触媒の存在下に反応させることにより、特許請求の範囲(1)によるポリエーテル混合物を連続的に製造するに当り、

(1)

-47-

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-101308

⑬ 公開日 昭50.(1975) 8.11

⑫ 特願昭 50-6001

⑭ 出願日 昭50.(1975) 1.14

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号 712731

6811 43
7011 46
6917 4A

⑮ 日本分類

16 B463.3
54 B101
120B92
54 B47

⑯ Int.Cl²

C07C 43/11
C10M 3/22//
C08G 65/28

て、アルカリ性触媒の存在下に反応させることにより、特許請求の範囲(1)によるポリエーテル混合物を連続的に製造するに当り、(1)の反応段階において過剰量の出発エーテルをプロピレンオキシドと反応させ、得られた反応生成物を過剰の出発エーテルの除去の後に(2)の反応段階において同様な方法でエチレンオキシドと反応させることを特徴とする前記ブレーキ液体用ポリエーテル混合物の連続的製造方法。

(3) モノ-、ジ-またはトリエチレングリコール-モノアルキルエーテル(そのアルキル基は1ないし4個の炭素原子を有する)またはこれらの化合物の混合物、好ましくはジエチレングリコール-モノアルキルエーテルよりなる混合物と、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとを、高圧および高温において、アルカリ性触媒の存在下に反応させることにより、特許請求の範囲(1)によるポリエーテル混合物を連続的に製造するに当り、

7字加入

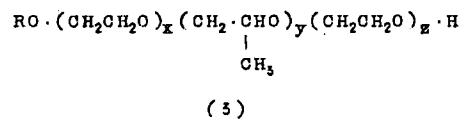
(2)

オキシド混合物に関して過剰量の出発エーテルを用いて反応を開始し、反応し終つた反応混合物を分留塔内に流しながら降圧し、その中でそのものを真空において過剰の出発エーテルおよび低分子の反応生成物よりなる蒸留物と塔底流出物としての目的生成物とに分け、この蒸留物に反応の際に消費されただけの出発エーテルを補充し、そしてこの混合物を再び反応過程に再循環させることを特徴とする特許請求の範囲才1項によるポリエーテル混合物の連続的製造方法。

- (4) 反応させるべきエチレンオキシドの一部をプロピレンオキシドの主要量の反応後に初めて添加することを特徴とする特許請求の範囲才1項によるポリエーテル混合物の連続的製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明の対象は、主として、一般式



ブレーキ液体に対して課せられる高度の要求をもはや全く満たすことができない。その他の性質——例えば潤滑性および老化安定性——は、適当な添加剤によつて改善されうる。

前記の特許出願によるブレーキ液体の不十分な性質は、主としてそこで選択された反応条件において得られる広すぎる分子量範囲に原因する。これに反してオキシアルキル化の間に過剰量の出発成分を使用し、そして好ましくはこの過剰量を反応を行なわれた後に、連続的に操作される過程に再び循環させるならば、連鎖分布が周知の如く比較的狭くなり、そして比較的高い沸点と同時により低い凝固点を有し従つてより低い低温粘度を示す生成物が得られる。

しかしながら、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドをそれぞれ単独で付加する場合には、最近の高性能の液体から期待されるような性質を得るためにには、オキシアルキル化反応の間における出発エーテルの過剰量のみではなあ十分ではない。純粋なオキシエチレートは要

(5)

特開昭50-101308(2)

(上式中、Rは1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基を意味し、xは1ないし3の整数であり、yは1でありそしてzは1ないし3の整数である)で表わされる化合物よりなる、ブレーキ液体用のポリエーテル混合物である。

ジーまたはトリエチレングリコール-またはトリ-ブロピレングリコール-モノアルキルエーテルへのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドの作用によつて生ずる生成物を作動液体として使用することは、ドイツ特許出願B24109-25,5より公知である。それらの製造は、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドをそれぞれ単独か両者を一緒にあるいはエチレンオキシドを才1の反応体として引続いてアルカリ性触媒の存在下に前記のグリコールエーテルとそれ自身公知の方法で反応させるというようにして行なわれる。

しかしながら、このようにして製造される液体は、沸点、熱負荷、膨潤性、粘度-温度特性および耐寒性について、高度に発達した今日の

(4)

求される高い沸点においてはやはりなお高い粘度および高い凝固点を有し、純粋なオキシプロピレートは熱的に十分には負荷し得ず、その上ガム膨潤の高くなる原因となる。前記の公告明細書等においても言及されているような混合オキシアルキレートは、一般に純粋なオキシエチレートまたはオキシプロピレートよりも使用されうるが、そこに開示された操作方法のゆえに、課された要求を満たし得ない。

この度本発明者らは、所望の低い粘度に関して成功した混合オキシアルキル化の場合には、プロピレンオキシドの存在のみならず、同時にまた出発エーテルに付加されるエチレンオキシド-プロピレンオキシド鎖中におけるそれらのそれぞれの位置もまた重大であることを見出した。才1表に示す如く、テトラ-およびペンタ付加物(1個のアルコキシ基および4ないし5個のアルキレンオキシド単位を有する物質)の標準物質については、分子鎖中のプロピレンオキシドが中間に存在するならば、すなわちアル

(6)

コキシ基にまず1個、好ましくは2個のエチレンオキシド単位が結合し、その次に1個のプロピレンオキシド単位が、そしてその次に再び1個または2個のエチレンオキシド単位が結合しているならば、低温粘度は最低に近づくということが立証できた。しかしながら、アルコキシ基に隣接している場合には、プロピレンオキシドは連鎖の末端の構成員よりも更に、併られる生成物の粘度に対するその影響が薄くなる。すなわち粘度は再び増加する。分子鎖中にプロピレンオキシドを組込むことによって得られる粘度の低下は、それぞれのアルコキシ基——従つてその構造——によつて支持されている。エトキシ誘導体の場合には、エトキシ基および付加されたエチレンオキシドの構造が同じなので、上記の支持は失なわれる。この場合には、粘度の変化の推移は多少ずれる。この場合、粘度の最低値はアルコキシ基の後方のオ2の位置にプロピレンオキシドを有する生成物の場合に存する。比較的長い中断されていないエチレンオキ

(7)

本発明による価値あるブレーキ液体製造用のポリエーテル混合物は、3つの方法に従つて製造することができ、その際すべての場合に過程は連続的に経過する。

方法(a)

オキシアルキル化工程を2つの部分段階に分ける。オ1の反応段階においては、過剰の出発エーテルを管状反応器中でまずプロピレンオキシドと反応させる。反応の行なわれた後に、過剰の出発エーテルをプロピレンオキシド-付加物から蒸留的に分離し、再循環させる。プロピレンオキシドの付加の際に形成されるオニ級ヒドロキシル基に基づくプロピレンオキシドの多数回付加しようとする傾向の少ないことが出発エーテルを適度に過剰に使用することを可能にする。その代りにプロピレンオキシドの反応性の小さいことがそれ相当の長い滞留時間を必要とする。

次にオ2の反応段階においては、オ1の反応段階よりの過剰のプロピレンオキシド-付加物

(9)

シド連鎖は、他のアルコールの選択による分子の対応する拡大よりもずっと多く粘度を増加させる。ほとんど等しい分子量において非常に異なつた粘度を示すブトキシ-テトラアルキレングリコールとメトキシ-ペンタアルキレングリコールとの比較はこのことを示す。

20℃における粘度は原則的には—40℃における粘度に平行しており、ただし粘度の極大値はオ1の場合には基R-プロピレンオキシド-エチレンオキシド₃（ただしRはエトキシ基を意味しない）の場合に存し、オ2の場合にはR-エチレンオキシド₃-プロピレンオキシドの場合に存する。20℃における個々の値の間の相違は、もちろん—40℃における値よりも小さい。

より高濃度にオキシプロピル化された比較試料は、20℃における粘度はなお容易に低下されうるが、低温度においては最早や改善は行なわれないということを認識させる。従つてプロピレンオキシドのより多くの消費は無意味である。

(8)

を基本的に同じ方法でエチレンオキシドと反応させるが、その際エチレンオキシドの多数回付加への本質的により大きい傾向のゆえに、この場合には過剰量はより大きく過剰しなければならない。

オキシアルキル化工程の2つの反応段階への分割は、もちろんより高度のプロセス技術の使用を必要とする。

方法(b)

更に、過剰量の出発成分を用いて工程を開始し、この過剰量を反応生成物の短鎖部分と一緒に再循環させるならば、混合オキシアルキル化を更に維持し、その際同時にプロピレンオキシドの所望の位置における組込みを有利に行なうことができるることを本発明者らは見出した。

混合オキシド中に含有されたエチレンオキシドの付加の際に放出される反応熱は、反応に対して不活潑なプロピレンオキシドの反応を活性化する。それによつてオ-の被付加物としてプロピレンオキシドを含有する生成物もまた生ず

(10)

る。これらは前記の理由から更により徐々に反応し、そしてそのなお低すぎる沸点ならびに僅かに過剰の出発成分および短鎖のエチレンオキシド付加物のために再循環物の主要部分を形成する。再循環物は新鮮な出発成分——これはその転化率の程度に応じて——と一緒に再びプロセスに供給されそして更にオキシアルキル化される。再循環物は選択された量比に依存する一定の組成に極めて速やかに到達し、そしてこの組成は最終生成物の構造を左右する。

また工程の最初の段階で反応しなかつたプロピレンオキシド一部分はエチレンオキシドの多數回付加を抑制する。それによつて高い過剰量がなくても均一な連鎖の成長が可能となる。

方法(c)

所望の効果——特に低い低温粘度を有する生成物を得ること——は、使用すべきエチレンオキシドの実質的な部分をプロピレンオキシドの主要量の反応後に初めて反応にかけることによつて、すなわち管状反応器の適当な位置に別個

(11)

る)と約30℃の沸点を有する塔底生成物とに分けられた(ASTM)。

再循環された蒸留物は、約12時間の運転時間の後に約990ℓの容積およびその時から不变の組成を有していた。それは

ジエチレングリコール-モノメチルエーテル	15%
トリエチレングリコール-モノメチルエーテル	15%
ジエチレングリコール-プロピレングリコール	
-モノメチルエーテル	70%

よりなるものであつた。

その後の過程においてこの再循環物は、流出物の補充として供給されたジエチレングリコール-モノメチルエーテル360ℓ(3キロモル)と一緒に、両方のオキシドと共に連続的運転された混合オキシアルキル化のための本質的な供給原料を形成した。それは

ジエチレングリコール-モノメチルエーテル	38%
トリエチレングリコール-モノメチルエーテル	11%
ジエチレングリコール-プロピレングリコール	
-モノメチルエーテル	51%

(13)

に供給することによつてもなお増大されうる。この手段はプロピレンオキシドのオ1の付加と全く同様にエチレンオキシドによる分子鎖の完結を必要とする。

例 1

耐圧管状反応器(NW50、容量1800ℓ)中において

ジエチレングリコール-

モノメチルエーテル	1350ℓ=11キロモル
エチレンオキシド	225ℓ=4.6キロモル
プロピレンオキシド	225ℓ=3.5キロモル

よりなる、約125℃に予熱された出発混合物恒時1800ℓを、55気圧(ゲージ圧)の圧力下に、触媒としての、混合物1ℓ当たり2ミリ当量のKOHの存在下に、連続的に反応にかけ、加圧水を用いる蒸発冷却により200ないし210℃の温度に保つた。

反応し終つた熱い混合物を直ちに32段の泡籠塔板を有する分留塔中において降圧し、6mmHgにおいて蒸留物(これは反応器に再循環され

(12)

よりなるものであつた)。

塔底流出物は後処理することなく高価値の水力液体の主要成分として使用可能であつた(オ2表参照)。

例 2~5

同じ反応器中において同様な方法でエーテル混合物、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを反応にもたらし、その際225ℓの全部の使用されるべき量のエチレンオキシドのうちで次第に増大する部分量のエチレンオキシド(80ないし150ℓ/h)を分配ポンプを用いていわゆる側流として反応器の下半部に供給した(結果についてはオ2表のc,d,e行参照)。プロピレンオキシドはこの位置においてすでに90%まで反応していた。

例 6および7

側流中に最も高く選択されたエチレンオキシド量(225ℓ/hの全量のうちで150ℓ)および主要な、例1において述べられた、そしてそれに続く各例において当てはまる操作方法の

(14)

もとに、今度はエチレンオキシド：プロピレンオキシドのモル比を従来の1:0.76から1:0.52(例6)および1:0.53(例7)に変更した。その際使用するアルキレンオキシドの全モル数は同数のままであつたので、容積は容易に変化した(オ2表、d,e,f行参照)。

例1と以下の例2ないし7との比較により、次の2点が明らかになる:

1. エチレンオキシド-側流の段階的増加による粘度の低下。
(オ2表中の例2ないし5の、d,g,h行参照)
2. 低温粘度の最初の値を超えることなく、全オキシドの使用モル量と同じに保つたまま、プロピレンオキシド量を減少させることができること。
(オ2表中の例6および7の、d,e,f,g,h行参照)

オ3表は比較のためにオ2表下部における配置と同一の従来の方法における混合オキシアル

(15)

- M = メタノール
MG = エチレングリコール-モノメチルエーテル
AG = エチレングリコール-モノエチルエーテル
MDG = ジエチレングリコール-モノメチルエーテル
ATG = トリエチレングリコール-モノエチルエーテル
E = エチレンオキシド
P = プロピレンオキシド

キレートの特徴を示す(両表の1ないし10行参照)。オ3表中において比較して評価された従来のすべての方法は、反応成分の一方を過剰に使用することなく圧力容器中で不連続的に経過するプロセスである。時としてオキシドの付加は2段階で行なわれる。この場合には、プロピレンオキシドは常にオ2の被付加物として使用される。

オ2表およびオ3表の数値の比較により、本発明による方法の場合には、オキシド混合物とオキシアルキル化成分との間のより小さいモル比(オ4行)、また狭い鎖長範囲に基づくそれ相当のより小さい分子量(オ7行)にもかかわらず、高い沸点が併られる(オ8行)ことが認識される。同様にそしてプロピレンオキシドを付加物鎖中にうまく組込むことにより、生成物中におけるプロピレンオキシド含有量が比較的低いにもかかわらず、より低い低温粘度が併られる(オ10行)。

オ2表およびオ3表の符号の説明

(16)

表 1 表

 $E = \text{エトキシ}$ - $P = \text{プロポキシ基}$

比較例

	RPE ₅	REPE ₂	RE ₂ PE	RE ₃ P	RE ₂ P ₂	RP ₄	RE ₄
テトラ付加物	$R = \text{メトキシ}$ $K_p = 288-293$ $M = 222$	cst 20° 11.95	10.52	10.02	10.95	9.85	9.81
		cst -40° 6.75	5.85	4.96	7.72	6.19	8.54 固体
	$R = \text{エトキシ}$ $K_p = 297-299$ $M = 236$	cst 20° 11.12	10.94	10.75	11.34		
		cst -40° 6.93	6.41	7.07	9.39		
	$R = \text{ブロキシ}$ $K_p = 314-316$ $M = 264$	cst 20° 13.43	12.85	12.42	13.15		
		cst -40° 7.78	7.14	7.00	9.89		
ペンタ付加物	$R = \text{メトキシ}$ $K_p = 515-522$ $M = 266$	RPE ₄	REPE ₃	RE ₂ PE ₂	RE ₃ PE	RE ₄ P	
		cst 20° 15.9	15.1	14.8	14.9	15.6	
		cst -40° 14.45	11.38	11.15	12.01	15.52	

(18)

表 2 表

例 1 ないし 7 の混合オキシアルキレートの特徴

行	例	1	2	3	4	5	6	7
a	供給物 (l/h)	新鮮なエーテル(オ1行参照)	360	360	360	360	360	350
b		循環エーテル	990	990	990	990	990	990
c		混合物中の E	225	145	125	100	75	115
d		側流中の E	-	80	100	125	150	150
e		Eの全量	225	225	225	225	225	265
f		混合物中の P	225	225	225	225	225	175
g		全供給物	1800	1800	1800	1800	1800	1780
1	系中に供給されたオキシアルキル化成分(a行参照)	MDG	MDG	MDG	MDG	MDG	MDG	MDG
2	$\frac{P}{E} (\text{kg})$	1	1	1	1	1	0.66	0.44
3	オキシド混合物の組成	$\frac{P}{E} (\text{kmole})$	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.52
4		$(E + P)$ オキシアルキル化成分 (kmole)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
5	全オキシド含有量	$\frac{(E + P)}{\text{アルコール}} (\text{kmole})$	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
6	最終生成物中の Pの重量% (全オキシドに關して)	30.4	30.4	30.4	30.4	30.4	23.8	18.0
7	平均分子量	255	255	255	255	255	252	249
8	沸点 (℃/ASTM)	301	303	301	302	302	301	303
9	最終生成物の特徴	cst 20° 13.1	13.0	12.9	12.8	12.6	12.8	13.3
10		cst -40° 970	962	952	905	870	890	950

オ 3 表

公知方法による混合オキシアルキレートの特徴

行		ドイツ公告明細書オ1231835号					ドイツ特許出願 公開明細書 オ1593178号		ドイツ特許出願公開明細書 オ2,137,970号			
1	オキシアルキル化成分	M	M	MG	MG	AG	ATG	MDG	MDG	MDG	MDG	MDG
2	オキシド混 合物の組成 $\frac{P}{E}$ (kg)	1	1	1	1.5	1.5	Pのみ使用	186	186	1.5	186	1.86
3	$\frac{P}{E}$ (kMole)	0.76	0.76	0.76	1.14	1.14	#	1.41	1.41	1.14	1.41	1.41
4	(E + P) オキシアルキル化成分 (kMole)	3.4	4.4	4.4	4.0	4.0	nut P 0.6	3.1	3.26	3.15	3.08	3.12
5	全オキシド 含有量 (E + P) アルコール (kMole)	3.4	4.4	5.4	5.0	5.0	5.6	5.1	5.26	5.15	5.08	5.12
6	最終生成物中のPの有量 (全オキシドに關して)	39.7	41.7	41.7	49.5	49.5	20.7	40.8	43.4	38.9	42.2	42.5
7	平均分子量	202	252	296	282	296	213	276	287	282	281	283
8	最終生成物 の特徴 沸点 (°/ASTM)	244	256	272	256	271	262	300	305	300	297	298
9	粘度 cst 20°	12.1	16.8	~17	16.5	16.8	10.5	…記載なし…				
10	cst -40°	930	1569	固体	1563	1663	620	1640				

(20)

本発明の要旨は特許請求の範囲に記載する通りであるが、その実施の態様として下記の事項を包含する。

- (1) 反応させるべきエチレンオキシドの好ましくは3分の1ないし3分の2をプロピレンオキシドの主導量の反応した後に初めて添加する、特許請求の範囲オ1項によるポリエーテル混合物の連続的製造のための特許請求の範囲オ3およびオ4項による方法。
- (2) エチレンオキシド：プロピレンオキシドのモル比が1：1ないし1：0.25である、特許請求の範囲オ1項によるポリエーテル混合物の連続的製造のための特許請求の範囲オ2～オ4項および上記(1)による方法。
- (3) 好ましくは、オ1の反応段階においてプロピレンオキシドに関して約3モル過剰の出発エーテルを選択し、オ2の反応段階においてエチレンオキシドに関して約4モル過剰の、オ1の反応段階の生成物を選択する、特許請求の範囲オ1項によるポリエーテル混合物の

連続的製造のための特許請求の範囲オ2項による方法。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史

6. 添附書類の目録

明細書 1通

図面 1通



委任状 1通

優先権証明書 1通

願書副本 1通

7. 前記以外の発明者、代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国、ミュールドルフ/イン、テー
ギンゲル・ストラーセ, 65

氏名 ラインホルト・オーベルマイエル

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地（虎の門電気ビル）
(電話 03 (502) 1476 (代表))

氏名 弁理士 (6955) 江崎光

